ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 9, № 2 (2005) с. 145–150

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 9, No. 2 (2005) p. 145–150

ДЕЯКІ ПИТАННЯ ТЕОРІЇ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТІЙКОСТИ РІВНОВАЖНОЇ СИСТЕМИ

Є. Д. Солдатова

Дніпропетровський національний університет, фізичний факультет, вул. Наукова, 13, Дніпропетровськ, 49050

(Отримано 9 квітня 2004 р.; в остаточному вигляді — 24 січня 2005 р.)

На основі загальної умови Ґіббса для рівноважної однокомпонентної системи знайдено і проаналізовано умови стійкости для чотирьох основних термодинамічних потенціялів. Розглянуто наслідки цих умов, зокрема властивості термодинамічних систем на межах стійкости. Умови стійкости критичного стану приводять до висновку, що спінодаль і бінодаль зливаються у критичній точці, тому локально в ній бінодаль можна замінити спінодаллю. Підкреслено значення одержаних умов стійкости і їх наслідків для обґрунтування фазових діяграм, зокрема P–V і T–S діяграм, у критичній ділянці.

Ключові слова: термодинамічні потенціяли, коефіцієнти стійкости, бінодаль, спінодаль, критичний стан.

PACS number(s): 64.60.Fr

Одним із фундаментальних питань термодинаміки є питання про термодинамічну стійкість системи. Основи теорії термодинамічної стійкости рівноважної системи, як відомо, заклав Дж. В. Ґіббс [1]. Подальший розвиток теорія отримала в працях В. К. Семенченка [2] і його учнів.

Дослідження термодинамічних властивостей реальних систем або моделей повинно починатися з аналізу умов їх стійкости. Особливе значення ці умови мають при розгляді системи в околі критичних точок, коли вона перебуває в екстремальних умовах, на межі стійкости.

У статті ми розглянемо деякі питання щодо умов стійкости, які з різних причин або не вивчались, або вивчались недостатньо.

Одним з них є отримання умов стійкости, що випливають з основних потенціялів, які відповідають різним умовам виділення системи з навколишнього простору.

Відзначмо, що умови стійкости в праці [2] отримували на основі невід'ємности другої варіяції внутрішньої енерґії. З цієї умови, використовуючи принцип Сильвестра, вводили основні характеристики стійкости — детермінант і коефіцієнти стійкости.

Якщо умови стійкости для інших трьох потенціялів — вільної енерґії $F(x,T)$, ентальпії $H(S,X)$, потенціялу (енерґії) Ґіббса — визначати теж з умов $\delta^2 F \geq 0$, $\delta^2 H \geq 0$, $\delta^2 \Phi \geq 0$, то легко побачити, що ми не одержимо правильних результатів. Питання про знаходження умов стійкости з цих потенціялів залишалось відкритим.

Але отримання умов стійкости з основних чотирьох потенціялів з перших принципів, без застосування будь-яких гіпотез, має для термодинаміки принципове значення.

Тому у статті ми ставимо за мету з єдиного погляду одержати умови стійкости для всіх чотирьох потенціялів, проаналізувати їхні наслідки й застосувати їх для критичного стану.

1. Розгляньмо узагальнену просту однокомпонентну систему, внутрішня енерґія якої U є функцією незалежних змінних S та x (узагальнена термодинамічна координата): $U = U(S,x)$. Цим координатам відповідають термодинамічні сили:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_x, \qquad X = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S. \tag{1}$$

У конкретних випадках за x можуть виступати об'єм, електрична поляризація (або індукція), намагненість (або магнетна індукція). Узагальненими силами будуть, відповідно, тиск, напруженість електричного або магнетного полів.

Загальна умова термодинамічної стійкости, за Ґіббсом [1], для такої системи має вигляд:

$$\Delta U - T\delta S - X\delta x > 0, \tag{2}$$

де δS, δx — будь-які віртуальні варіяції S та x. З (2) єдиним методом будемо одержувати умови стійкости з U-, F-, H-, Φ-потенціялів.

Розкладаючи ΔU за варіяціями δS, δx з використанням (1), одержуємо:

$$\sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\delta S \cdot \frac{\partial}{\partial S} + \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x}\right)^n U > 0. \tag{3}$$

Для малих δS і δx з (3) маємо необхідні умови стійкости:

$$\left(\delta S \cdot \frac{\partial}{\partial S} + \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \tag{4}$$
$$= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \delta S^2 + 2\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S \delta S \delta x + \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \delta x^2 \geq 0.$$

За критерієм Сильвестра, невід'ємність квадратичної форми (4) означає, як відомо, невід'ємність детермінанта матриці, яка складається з її коефіцієнтів і його головних мінорів:

$$D = \frac{\partial(T,X)}{\partial(S,x)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S^2 \geq 0,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \geq 0, \quad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \geq 0. \tag{5}$$

Умови стійкости (5) вперше отримано у [2] з використанням $\delta^2 U \geq 0$. За термінологією [2], будемо називати D детермінантом стійкости, величини $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x$, $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S$ — адіябатичними коефіцієнтами стійкости (АКС), величини $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x$, $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S$, $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S$ — адіябатичними величинами (АВ).

Умови стійкости для інших трьох потенціялів будемо шукати на основі їх визначення через U-потенціял.

Знайдемо умови стійкости для вільної енерґії $F = F(T,x)$. Маючи на увазі, що $F = U - TS$, одержуємо $\delta F = \delta U - T\delta S - S\delta T - \delta S \delta T$, а підставляючи $\delta U - T\delta S$ у (2), маємо

$$\delta F + (S + \delta S)\delta T - X\delta x > 0. \tag{6}$$

Розвиваємо δF за варіяціями $\delta T, \delta x$ і враховуємо, що $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x = -S$, $\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = X$:

$$\delta F = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\delta T \cdot \frac{\partial}{\partial T} + \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x}\right)^n F$$

$$= -S\delta T + X\delta x + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\delta T \cdot \frac{\partial}{\partial T} + \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x}\right)^n F.$$

Підставимо δF у (6):

$$\sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\delta T \cdot \frac{\partial}{\partial T} + \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x}\right)^n F + \delta S\, \delta T > 0$$

або

$$\sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\delta T \cdot \frac{\partial}{\partial T} + \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x}\right)^n F$$

$$-\delta T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\delta T \cdot \frac{\partial}{\partial T} + \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x. \tag{7}$$

Це є загальна умова стійкости системи, що описується вільною енерґією. Цікавим є випадок, який відповідає стійкості системи щодо варіяцій типу $\delta T = 0$, $\delta x \neq 0$. З (7) у цьому випадку одержуємо:

$$\sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{\partial^n F}{\partial x^n}\right)_T (\delta x)^n = \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{\partial^{n-1} X}{\partial x^{n-1}}\right)_T (\delta x)^n > 0.$$

З цієї умови випливає, що завжди $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T \geq 0$, а коли $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T = 0$, то завжди будуть виконуватись умови :

$$\left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 X}{\partial x^3}\right)_T \geq 0, \tag{8}$$

$$\sum_{n=5}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{\partial^{n-1} X}{\partial x^{n-1}}\right)_T (\delta x)^n > 0.$$

Аналогічно можна отримати умови стійкости системи, стан якої описується ентальпією $H = H(S,X)$: $H = U - Xx$; $\delta H = \delta U - X\delta x - x\delta X - \delta X \delta x$. Підставляючи $\delta U - X\delta x$ у (2), маємо $\delta H + (x + \delta x)\delta X - T\delta S > 0$ або

$$\sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\delta S \cdot \frac{\partial}{\partial S} + \delta X \cdot \frac{\partial}{\partial X}\right)^n H$$

$$-\delta X \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\delta S \cdot \frac{\partial}{\partial S} + \delta X \cdot \frac{\partial}{\partial X}\right)^n \left(\frac{\partial H}{\partial X}\right)_S > 0.$$

Для стійкости системи стосовно варіяцій типу $\delta X = 0$, $\delta S \neq 0$ маємо:

$$\sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{\partial^n H}{\partial S^n}\right)_X (\delta S)^n = \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{\partial^{n-1} T}{\partial S^{n-1}}\right)_X (\delta S)^n > 0.$$

Тобто завжди $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X \geq 0$, а коли $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X = 0$, будуть виконуватись умови

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_X = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_X \geq 0, \tag{9}$$

$$\sum_{n=5}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{\partial^{n-1} T}{\partial S^{n-1}}\right)_X (\delta x)^n > 0.$$

Отже, одержані умови стійкости щодо потенціялів F і H приводять до висновку, що обернення в нуль будь-якого ІКС спричиняє обернення в нуль і відповідної похідної від нього при невід'ємності третьої похідної.

Цей висновок має теоретичне й експериментальне значення, зокрема при аналізі деяких фазових діяграм. Для наочности запишемо умови (8) і (9) для

P–V–T системи

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0,\ \left(-\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0,\ \left(-\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T \geq 0,$$
$$\sum_{n=5}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{\partial^{n-1} P}{\partial V^{n-1}}\right)_T (\delta V)^n > 0. \tag{10}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} = 0,\ \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_P = 0,\ \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_P \geq 0,$$
$$\sum_{n=5}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^{n-1} T}{\partial S^{n-1}}\right)_P (\delta x)^n > 0. \tag{11}$$

Перші три похідні в (10) відомі як "традиційне" визначення критичної точки, їх використовують, аналізуючи P–V діяграми у критичних ділянках для систем рідина–пара при застосуванні експериментів і моделей, зокрема моделі Ван дер Ваальса. Рідше, за аналогією з (10), використовують три перші похідні (11), аналізуючи T–S діяграми.

З наукового та методичного поглядів, дуже цікаво підкреслити, що це використання має ґрунтовну основу — умови стійкости для потенціялів F і H, які є наслідком загальної умови стійкости Ґіббса. Умови (10), (11) можна успішно застосовувати і для побудови діяграм металевого церію в околі критичної точки $\gamma \leftrightarrow \alpha$ переходу та інших P–V–T систем.

Одержимо умови стійкости, що випливають з потенціялу Ґіббса Φ. Для Φ-потенціялу маємо:

$$\Phi = U - TS - Xx; \qquad S = \left(-\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_X,\quad \left(-\frac{\partial \Phi}{\partial X}\right)_T.$$

Тоді внутрішня енерґія та її варіяція мають вигляд:

$$U = \left[1 - T\cdot\frac{\partial}{\partial T} - X\cdot\frac{\partial}{\partial X}\right]\Phi\ ,$$

$$\delta U = \left[1 - T\cdot\frac{\partial}{\partial T} - X\cdot\frac{\partial}{\partial X}\right]\delta\Phi$$
$$- \left[\delta T\cdot\frac{\partial}{\partial T} + \delta X\cdot\frac{\partial}{\partial X}\right]\Phi + T\delta S + X\delta x.$$

Підставляючи δU в (2) і враховуючи, що $\delta\Phi = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\delta T\cdot\frac{\partial}{\partial T} + \delta X\cdot\frac{\partial}{\partial X}\right)^n \Phi$, отримуємо

$$\sum_{n=2}^{\infty}\left(\frac{1}{n!} - \frac{1}{(n-1)!}\right)\left(\delta T\cdot\frac{\partial}{\partial T} + \delta X\cdot\frac{\partial}{\partial X}\right)^n \Phi > 0\ ,$$

або $$\sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{(n-2)!n}\left(\delta T\cdot\frac{\partial}{\partial T} + \delta X\cdot\frac{\partial}{\partial X}\right)^n \Phi < 0\ .$$

Для малих варіяцій δT і δX одержуємо необхідну умову стійкости:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X \delta T^2 + 2\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X \delta T\delta X + \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T \delta X^2 \geq 0\ .$$

За критерієм Сильвестра, для Φ-потенціялу умови стійкости набирають вигляду:

$$D = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T - \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X^2\right]^{-1} \geq 0,$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X \geq 0,\quad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T \geq 0.$$

Будемо називати $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X$, $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T$ ізодинамічними коефіцієнтами стійкости (ІКС), $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X$, $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T$, $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X$ — ізодинамічними величинами (ІВ).

Отже, D, АКС, ІКС є основними характеристиками стійкости термодинамічної рівноважної системи. Їх існування пов'язано з U- і Φ-потенціялами.

Усі величини, що характеризують стійкість узагальненої однокомпонентної системи, яку ми розглядаємо, можна звести у дві матриці — пряму й обернену матриці Якобі:

$$\begin{bmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x & \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S & \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X^{-1} & \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X^{-1} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X^{-1} & \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T^{-1} \end{bmatrix}.$$

Ці матриці визначають перехід від термокоординат S і x до термосил T і X, а їхні елементи пов'язані між собою через детермінант стійкости:

$$D = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T$$
$$= \left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S^2$$
$$= \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X^{-1} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T^{-1} - \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X^{-2}\right]^{-1}. \tag{12}$$

За умови $D = \frac{\partial(T,X)}{\partial(S,x)} = \{0,\infty\}$ цей перехід математично вироджується. Маємо граничні випадки термодинамічної стійкости.

Випадок $D = 0$ Ґіббс уперше визначив як критичний стан речовини. За (12), у цьому разі $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S^2 = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S$ і один з ІКС обов'язково обертається в нуль.

Випадок $D \to +\infty$ вперше дослідив В. К. Семенченко [2] і назвав надстійким станом або надфазою. Для цього стану, за (12), виконується умова $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X^2 = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T$ і один з АКС обов'язково наближається до нескінченности. Прикладами надстійких станів є стан біля абсолютного нуля та надпровідність.

Важливим наслідком співвідношення (12) є той факт, що коли D наближається до нуля або нескінченности (при переході системи в критичний стан або надфазу), мінімум три величини, по одній у кожній парі спряжених, будуть також наближатися до нуля або нескінченности. При цьому, як уже відзначалось, один з ІКС обов'язково наближається до нуля, коли $D \to 0$, або один з АКС наближається до нескінченности, коли $D \to +\infty$.

2. У першій частині ми обґрунтували застосування умов (10), (11) для побудови й аналізу P–V і T–S діяграм у критичній ділянці. У другій частині з цих же принципів дослідимо місце спінодалі й бінодалі на цих діяграмах.

Будемо виходити з умов стійкости критичного стану. У роботі [3] з аналізу умов $\delta^3 U = 0$, $\delta^4 U \geq$ показано, що стан буде стійким, коли виконуються вимоги, які накладаються на АКС та їхні похідні:

$$
\begin{aligned}
&1.\ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \neq 0, \qquad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \neq 0, \qquad (\delta S \neq 0,\ \delta x \neq 0);\\
&2.\ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \neq 0, \qquad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S = 0, \qquad (\delta S = 0,\ \delta x \neq 0);\\
&\quad \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S = 0,\ \ \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \geq 0;\\
&3.\ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x = 0, \qquad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \neq 0, \qquad (\delta S \neq 0,\ \delta x = 0);\\
&\quad \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x = 0,\ \ \frac{\partial^2}{\partial S^2}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \geq 0;\\
&4.\ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x = 0, \qquad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S = 0, \qquad (\delta S,\ \delta x - \text{будь-які});\\
&\quad \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x = 0,\ \ \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x = 0,\ \ \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S = 0;\\
&\quad \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S = 0,\ \ \frac{\partial^2}{\partial S^2}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \geq 0,\ \ \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \geq 0.
\end{aligned}
\tag{13}
$$

Отримані умови стійкости критичного стану дають змогу точно аналітично показати, що у критичній точці спінодальна та бінодальна лінії дотикаються одна одної. Доведемо, по-перше, що при умові $\delta^3 U = 0$ на бінодальній лінії у критичній точці виконується рівність $dD = 0$.

Запишімо умову $\delta^3 U = 0$ у вигляді:

$$\left(dS \cdot \frac{\partial}{\partial S} + dx \cdot \frac{\partial}{\partial x}\right)^3 U = 0. \tag{14}$$

Розгляньмо випадок, коли обидва АКС в (13) не дорівнюють нулеві. Тоді $dx \neq 0$ і (14) набирає вигляду

$$\left(\frac{dS}{dx}\frac{\partial}{\partial S}+\frac{\partial}{\partial x}\right)^3 U=0$$

або

$$\left(\frac{\partial^3 U}{\partial S^3}\right)_x\left(\frac{dS}{dx}\right)^3+3\left(\frac{\partial^3 U}{\partial S^2\partial x}\right)\left(\frac{dS}{dx}\right)^2+3\left(\frac{\partial^3 U}{\partial S\partial x^2}\right)\left(\frac{dS}{dx}\right)+\left(\frac{\partial^3 U}{\partial x^3}\right)_S=0.$$

Це рівняння розділимо на два доданки:

$$\begin{aligned}&\frac{dS}{dx}\left\{\left(\frac{\partial^3 U}{\partial S^3}\right)_x\left(\frac{dS}{dx}\right)^2+2\left(\frac{\partial^3 U}{\partial S^2\partial x}\right)\left(\frac{dS}{dx}\right)\left(\frac{\partial^3 U}{\partial S\partial x^2}\right)\right\}\\&+\left\{\left(\frac{\partial^3 U}{\partial S^2\partial x}\right)\left(\frac{dS}{dx}\right)^2+2\left(\frac{\partial^3 U}{\partial S\partial x^2}\right)\left(\frac{dS}{dx}\right)+\left(\frac{\partial^3 U}{\partial x^3}\right)_S\right\}=0.\end{aligned} \tag{15}$$

Наведемо, за [3], значення критичного нахилу K_C:

$$\frac{dS}{dx}=\left[\operatorname{sign}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S\right]\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S^{1/2}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x^{-1/2}\neq\{0,\infty\}. \tag{16}$$

Тоді, враховуючи у фігурних дужках (15) цей вираз та помножуючи отриманий результат на $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x$, маємо

$$\begin{aligned}&\frac{dS}{dx}\left\{\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_x\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S+\left(\frac{\partial^2 X}{\partial S\partial x}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x-2\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S\partial x}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S\right\}\\&+\left\{\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S\partial x}\right)\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S+\left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x-2\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S\right\}=0,\end{aligned}$$

або

$$\frac{dS}{dx}\cdot\frac{\partial}{\partial S}\left\{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S-\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S^2\right\}+\frac{\partial}{\partial x}\left\{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S-\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S^2\right\}.$$

Зваживши, що у фігурних дужках стоїть D, перепишемо це рівняння так:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial S}\right)_x dS+\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_S dx=0, \tag{17}$$

або

$$dD=0.$$

У другому і третьому випадках умов стійкости критичного стану (13) виконуватимуться частини (14) $\left(\frac{\partial^3 U}{\partial x^3}\right)_S=0$ або $\left(\frac{\partial^3 U}{\partial S^3}\right)_x=0$ і, відповідно, будемо мати $dD=\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_S dx=0$ або $dD=\left(\frac{\partial D}{\partial S}\right)_x dS=0$.

Коли обидва коефіцієнти дорівнюють нулеві, dS та dx стають довільними. Тоді, за (14), не тільки похідні U другого порядку, але й третього дорівнюють нулеві. А оскільки в похідні D входять саме ці похідні, то й у цьому разі маємо $dD=0$. Тобто умови стійкости критичного стану в усіх випадках приводять до рівности $dD=0$ на бінодальній лінії у критичній точці. Цей результат має важливий фізичний зміст. Умова

$D(S,x)=0$ визначає, як відомо, на площині S–x спінодальну лінію. Ясна річ, що на всій спінодалі $dD=0$. На бінодальній лінії умови $D=0$ і $dD=0$ є тільки у критичній точці. Це дозволяє говорити про те, що у критичній точці бінодальна та спінодальна лінії дотикаються одна до одної (зливаються одна з одною). Тому в критичній точці локально бінодаль може бути замінена спінодаллю. Цей наслідок умов стійкости критичного стану є важливим при побудові й аналізі фазових діяграм у критичній ділянці.

Отже, у статті єдиним методом, на основі загальної умови Ґіббса для рівноважної однокомпонентної системи, отримано і проаналізовано умови стійкости для чотирьох основних термодинамічних потенціялів. Умови стійкости щодо внутрішньої енерґії й енерґії Ґіббса дають змогу проаналізувати поведінку термодинамічних величин на межах стійкости. Умови стійкости щодо вільної енерґії й ентальпії характеризують поведінку ізодинамічних похідних на X–x і T–S діяграмах.

Цей результат, а також отриманий висновок щодо зливання спінодалі й бінодалі у критичній точці обґрунтовує, з погляду стійкости, фазові діяграми, зокрема P–V і T–S діяграми, у критичній ділянці.

---

[1] Дж. Гиббс, *Термодинамика. Статистическая механика*, (Москва, Наука, 1982).

[2] В. К. Семенченко, Кристаллография **2**, 611 (1964).

[3] E. D. Soldatova, Condens. Matter Phys. (Lviv) **2**, 603 (1999).

SOME QUESTIONS OF THE THERMODYNAMIC STABILITY OF THE EQUILIBRIUM SYSTEM

E. D. Soldatova

Dnipropetrovs'k National University, Physics Department,
13 Naukova St., Dniporpetrovs'k, UA–49050,
e-mail: soldat@ff.dsu.dp.ua

The stability conditions for four basic potentials have been found and analysed on the basis of the general Gibbs condition for the equilibrium one-component system. The consequences of these conditions, in particular, the properties of thermodynamic systems at stability boundaries, are examined. The obtained conditions of the critical state stability lead to spinodal and binodal merging at the critical point, so the binodal can be locally substituted for the spinodal there. The importance of stability conditions and their consequences for the substantiation of phase diagrams (in particular, P–V and T–S diagrams) in the critical region is emphasized.